

10/506694  
PCT/JP 03/02612

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

05.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年10月17日

出 願 番 号  
Application Number:

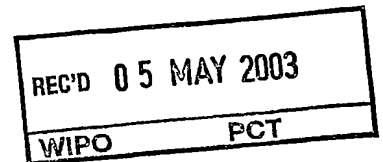
特願2002-303191

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-303191 ]

出 願 人  
Applicant(s):

鈴鹿富士ゼロックス株式会社  
ユニチカ株式会社

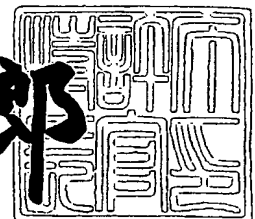


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月15日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3027334

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-107

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08L 79/08  
B29C 55/02

【発明者】

【住所又は居所】 三重県鈴鹿市伊船町 1 9 0 0 番地 鈴鹿富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 加藤 博久

【発明者】

【住所又は居所】 三重県鈴鹿市伊船町 1 9 0 0 番地 鈴鹿富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 長田 和義

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社内

【氏名】 越後 良彰

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社内

【氏名】 繁田 朗

【特許出願人】

【識別番号】 000251288

【氏名又は名称】 鈴鹿富士ゼロックス株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000004503

【氏名又は名称】 ユニチカ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075476

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇佐見 忠男

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002- 58692

【出願日】 平成14年 3月 5日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010803

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9912343

【プルーフの要否】 要

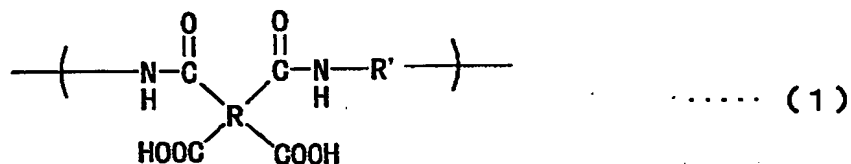
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリイミド前駆体溶液、転写・定着部材およびポリイミドシームレスベルトの製造方法

【特許請求の範囲】

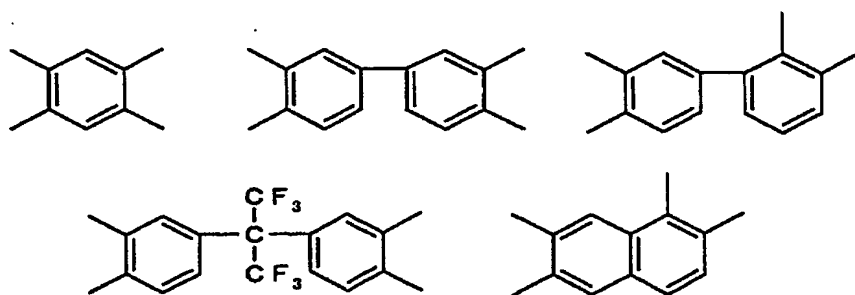
【請求項 1】 下記の構造式 (1) で示される繰返し単位を有するポリアミド酸のホモポリマーまたはコポリマーであるポリイミド前駆体が、沸点が 100℃未満の低沸点溶媒の 1 種または 2 種以上と、沸点が 100℃以上の高沸点溶媒の 1 種または 2 種以上とからなる混合溶媒であって、上記高沸点溶媒が全溶媒の 5～55 質量%の範囲で含まれている混合溶媒に溶解していることを特徴とするポリイミド前駆体溶液

【化 1】



ここで、R は下記構造式に示す 4 価の芳香族残基から選ばれる基を示し、R' は 1～4 個の炭素 6 員環を持つ 2 価の芳香族残基を示す

【化 2】



【請求項 2】 前記低沸点溶媒は、テトラヒドロフラン (THF)、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールから選ばれた 1 種または 2 種以上であり、前記高沸点溶媒は N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N,

N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) から選ばれた 1 種または 2 種以上である請求項 1 に記載のポリイミド前駆体溶液

【請求項 3】酸成分として、3, 3', 4, 4'-ビスフェニルテトラカルボン酸二無水物および／またはピロメリット酸二無水物から誘導されるポリアミド酸のコポリマーを含有する請求項 1 または請求項 2 に記載のポリイミド前駆体溶液

【請求項 4】アミン成分として、4, 4'-ジフェニルジアミノエーテルおよび／または p-フェニレンジアミンから誘導されるポリアミド酸のコポリマーを含有することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のポリイミド前駆体溶液

【請求項 5】酸性分として 3, 3', 4, 4'-ビスフェニルテトラカルボン酸二無水物および／またはピロメリット酸二無水物、アミン成分として 4, 4'-ジフェニルジアミノエーテルおよび／または p-フェニレンジアミンから誘導されるポリアミド酸のコポリマーを含有する請求項 1 または請求項 2 に記載のポリイミド前駆体溶液

【請求項 6】該ポリイミド前駆体溶液において、高沸点溶媒／固形分の比重が 1.5 質量比以下である請求項 1 ～請求項 5 に記載のポリイミド前駆体溶液

【請求項 7】請求項 1 ～請求項 6 に記載のポリイミド前駆体溶液を表面に塗布して被膜を形成し、該被膜を高温加熱することによって該ポリイミド前駆体を閉環することによってポリイミド被膜としたことを特徴とする転写・定着部材

【請求項 8】該転写・定着部材は、中間転写ベルト、中間転写ドラム、転写定着ベルト、定着ローラおよび定着ベルトである請求項 5 に記載の転写・定着部材

【請求項 9】円筒状芯型表面に請求項 1 ～請求項 6 に記載のポリイミド前駆体溶液を塗布して被膜を形成し、該被膜を高温加熱することによって該ポリイミド前駆体を閉環することによってポリイミド被膜とし、該ポリイミド被膜を該芯型から離脱することを特徴とするポリイミドシームレスベルトの製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリイミド前駆体溶液、該ポリイミド前駆体溶液から得られるポリイミド被膜を有する転写・定着部材、および該転写定着部材として使用されるポリイミドシームレスベルトの製造方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、ポリイミド前駆体溶液はジアミノフェニルエーテル等のジアミンと、ピロメリット酸二無水物等のテトラカルボン酸二無水物とを、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の非プロトン性極性溶媒中で重合反応させる、いわゆる低温溶液重合法で製造されていた。この重合法で使用される溶媒としては、通常、モノマーを高濃度で溶解し、かつ水分を含まない溶媒であることが必要であるとされていた。

ところで、上記ポリイミド前駆体溶液に使用される溶媒としては、必ずしもモノマーを高濃度に溶解させる溶媒でなく、また水分等が含まれていても生成するポリイミド前駆体と強く溶媒和しない溶媒であれば、高重合度のポリイミド前駆体の溶液が得られることが特許第3021979号で示されており、該溶媒としては、テトラヒドロフラン（THF）等の水溶性エーテル化合物、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等の水溶性アルコール化合物が開示されている。これらの溶媒を使用すれば、簡単にかつ安価に高重合度のポリイミド前駆体溶液を得ることが出来、かつ該ポリイミド前駆体溶液より成形物を製造する際、容易に溶媒を除去することが出来る。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

テトラヒドロフラン（THF）、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等は低沸点溶媒、すなわち1気圧下での沸点が100℃未満である溶媒であり、これらの溶媒を使用するポリイミド前駆体溶液は、揮発性が高く溶媒が除去され易い。

上記ポリイミド前駆体溶液の塗布（塗装）する作業を、ディスペンサー等の塗工機によって塗装する場合、塗装作業中に溶媒が揮発して該ポリイミド前駆体溶液の粘度が高くなり、該溶液が該塗工機の吐出口に詰まり易くなるという問題が

生じていた。

また該ポリイミド前駆体溶液は、塗装作業の間、粘度が一定に保たれず、該ポリイミド前駆体溶液を塗布して被膜を製造すると該被膜の厚みにムラが出来るといった問題が生じていた。

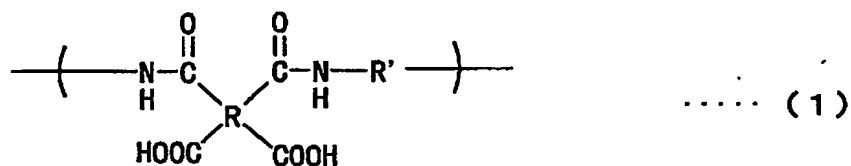
【0004】

【課題を解決するための手段】

そこで本発明は上記課題を解決するために、下記の構造式(1)で示される繰返し単位を有するポリアミド酸のホモポリマーまたはコポリマーであるポリイミド前駆体が、沸点が100℃未満の低沸点溶媒の1種または2種以上と、沸点が100℃以上の高沸点溶媒の1種または2種以上とからなる混合溶媒であって、上記高沸点溶媒が全溶媒の5～55質量%の範囲で含まれている混合溶媒に溶解しているポリイミド前駆体溶液を提供するものである。

【0005】

【化3】

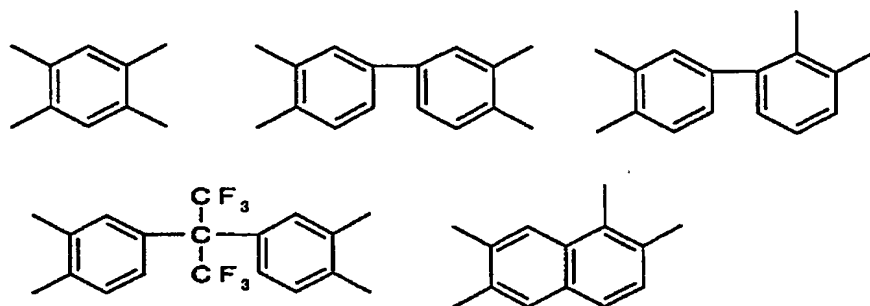


【0006】

ここで、Rは下記構造式に示す4価の芳香族残基から選ばれる基を示し、R'は1～4個の炭素6員環を持つ2価の芳香族残基を示す。

【0007】

## 【化4】



## 【0008】

上記ポリイミド前駆体溶液において、上記低沸点溶媒は、テトラヒドロフラン（THF）、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールから選ばれた1種または2種以上であり、前記高沸点溶媒はN-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N，N-ジメチルアセトアミド（DMAc）から選ばれた1種または2種以上である。

## 【0009】

なお、好ましい共重合範囲は、3，3'，4，4'-ビスフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）／ピロメリット酸二無水物（PMDA）（モル比）＝3／7～7／3であり、4，4'-ジフェニルジアミノエーテル（4，4'-ODA）／p-フェニレンジアミン（p-PDA）（モル比）＝3／7～7／3であり、更に該ポリイミド前駆体溶液において、高沸点溶媒／固形分の比率が1．5質量比以下であることが望ましい。

## 【0010】

本発明のポリイミド前駆体溶液は、酸成分として、3，3'，4，4'-ビスフェニルテトラカルボン酸二無水物および／またはピロメリット酸二無水物から誘導されるポリアミド酸のコポリマーを含有することが望ましく、またアミン成分として、4，4'-ジフェニルジアミノエーテルおよび／またはp-フェニレンジアミンから誘導されるポリアミド酸のコポリマーを含有することが望ましい。

特に本発明のポリイミド前駆体溶液は、酸性分として3，3'，4，4'-ビスフェニルテトラカルボン酸二無水物および／またはピロメリット酸二無水物、



かつアミン成分として4, 4-ジフェニルジアミノエーテルおよび／またはp-フェニレンジアミンから誘導されるポリアミド酸のコポリマーを含有することが望ましい。

【0011】

また本発明は、上記ポリイミド前駆体溶液を表面に塗布して被膜を形成し、該被膜を高温加熱することによって該ポリイミド前駆体を閉環することによってポリイミド被膜とした転写・定着部材を提供するものである。

【0012】

本発明の転写・定着部材とは、中間転写ベルト(1)、中間転写ドラム(2)、転写定着ベルト(41)、定着ローラ(21)および定着ベルト(31)である。

【0013】

またさらに本発明は、円筒状芯型表面に上記ポリイミド前駆体溶液を塗布して被膜を形成し、該被膜を高温加熱することによって該ポリイミド前駆体を閉環することによってポリイミド被膜とし、該ポリイミド被膜を該芯型から離脱することによって製造されるポリイミドシームレスベルトの製造方法を提供するものである。

【0014】

以下本発明について詳細に説明する。

〔ポリイミド前駆体溶液〕

本発明のポリイミド前駆体溶液は、加熱または、閉環して（イミド環構造が得られて）ポリイミドとなる有機ポリマーであるポリイミド前駆体と、該ポリイミド前駆体を溶解させる溶媒とからなる。

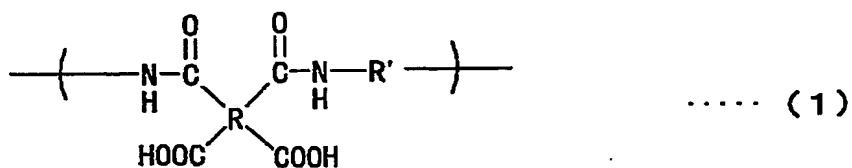
【0015】

（ポリイミド前駆体）

本発明におけるポリイミド前駆体とは、構造式（1）で示される繰返し単位を有するポリアミド酸のホモポリマーまたはコポリマー、または部分イミド化したポリアミド酸のホモポリマーまたはコポリマーである。

【0016】

【化5】

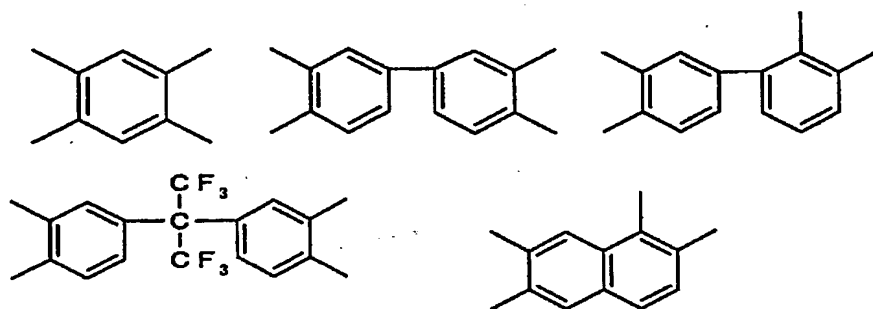


【0017】

ここで、Rは下記構造式に示す4個の芳香族残基から選ばれる基を示す。

【0018】

【化6】



【0019】

また、R' は1～4個の炭素6員環を持つ2個の芳香族残基を示す。R' の具体例としては次のようなものが例示される。

【0020】



(混合溶媒)

本発明においてポリイミド前駆体溶液に使用される溶媒とは、沸点（１気圧下

）が100℃未満の低沸点溶媒と、沸点が100℃以上の高沸点溶媒とからなる混合溶媒である。

本発明において使用可能な低沸点溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン（THF）、メタノール、エタノール、1-プロパノール等である。また本発明において使用可能な高沸点溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）等である。

本発明のポリイミド前駆体溶液に使用される溶媒は、上記低沸点溶媒の1種または2種以上と、上記高沸点溶媒の1種または2種以上とからなる混合溶媒であり、かつ高沸点溶媒が全溶媒の5～55質量%、望ましくは5～40質量%、更に望ましくは10～35質量%の範囲で含まれている溶媒である。

#### 【0022】

混合溶媒中の高沸点溶媒が全溶媒に対して5質量%よりも少ない範囲にあると、その混合溶媒を使用したポリイミド前駆体溶液は揮発し易いので、塗装の際、被膜にムラが生じ易くなる。

また一般的に混合溶媒中の上記高沸点溶媒が40質量%よりも多い範囲にあると、その混合溶媒を使用したポリイミド前駆体溶液は、揮発性が抑制されたものとなるが乾燥速度が遅すぎるため乾燥工程中に液垂れ等を生じ、この場合も乾燥後の被膜にムラが生じ易くなる。

#### 【0023】

本発明におけるポリイミド前駆体の溶液におけるポリイミド前駆体の濃度は、0.1～60質量%が好ましく、1～25質量%がより好ましく、5～20質量%が更に好ましい。

更に該ポリイミド前駆体の溶液において高沸点溶媒／固形分の比率が1.5質量比以下とすれば塗装時の液垂れを有効に防止することが出来る。従ってこの場合には高沸点溶媒の比率を55質量%まで上げて液垂れを生じない。

また本発明のポリイミド前駆体溶液において、塗装性の良い粘度範囲は0.2～2 Pa・sである。

#### 【0024】

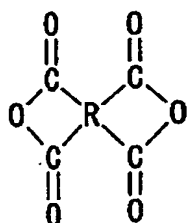
更に、本発明のポリイミド前駆体の溶液には、必要に応じて例えば、有機シラン、顔料、導電性のカーボンブラックおよび金属微粒子のような充填材、摩滅材、誘電体、潤滑材等の他公知の添加物を本発明の効果を損なわない範囲で添加することが出来る。また、他の重合体も本発明を損なわない範囲で添加されてもよい。

## 【0025】

本発明におけるポリイミド前駆体溶液は、上記混合溶媒中で、下記構造式（化8）を有するテトラカルボン酸二無水物と、下記構造式（化9）を有するジアミンとを重合させることにより製造することが出来る。ここでは好ましい例として芳香族系ポリアミド酸溶液の製造方法について述べる。

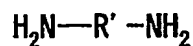
## 【0026】

## 【化8】



## 【0027】

## 【化9】



## 【0028】

前記Rを骨格とする芳香族系テトラカルボン酸二無水物および前記R'を骨格とする芳香族系ジアミンとを、上記混合溶媒中で重合反応させる。反応温度は、 $-30 \sim 60^\circ\text{C}$ が好ましく、 $-20 \sim 40^\circ\text{C}$ がより好ましい。反応時間は、1～200分が好ましく、5～100分がより好ましい。モノマー濃度としては、0.1～30質量%が好ましく1～25質量%がより好ましい。テトラカルボン酸二無水物とジアミンの反応割合は等モルで行うのが好ましいが、これらのモノマーの比率を若干変動させることにより、ポリアミド酸の重合度を任意に調節する

ことが出来る。

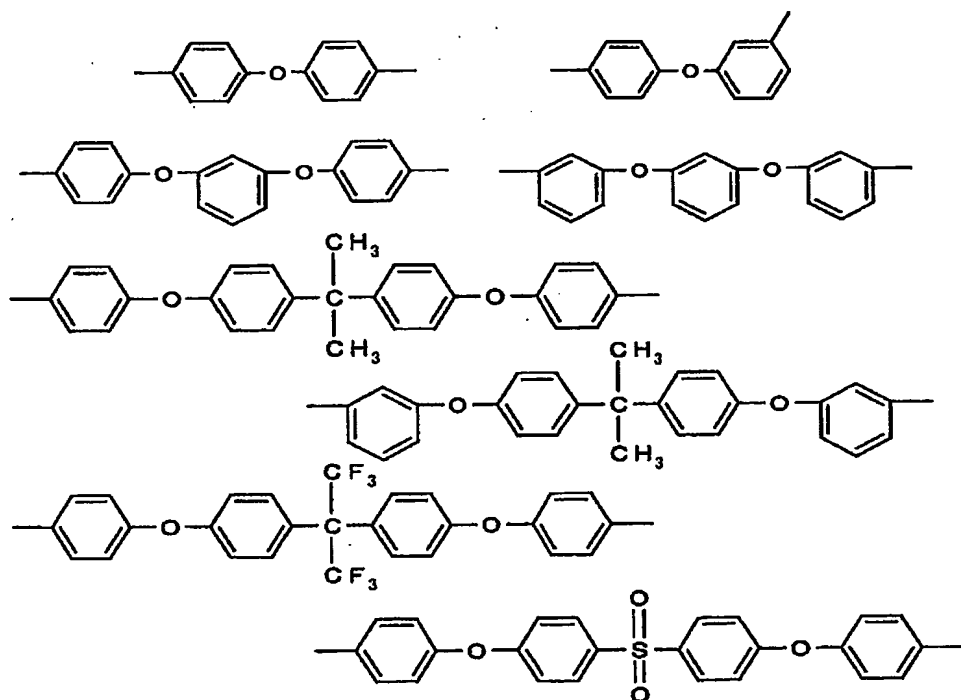
【0029】

上記ポリアミド酸としては、柔軟性を有するポリイミドの前駆体であって、エーテル結合等の可撓性を有する結合を有するポリアミド酸と、高強度を有するポリイミドの前駆体であって、エーテル結合等の可撓性を有する結合を有しないポリアミド酸とがある。

前者のポリアミド酸のジアミンとしては、例えば、下記構造式（化10）のようなエーテル結合を有するジアミンが使用され、また後者のポリアミド酸のジアミンとしては、例えば、下記構造式（化11）のようなフェニル基単独またはフェニル基が直接結合した構造を有するジアミンが使用される。

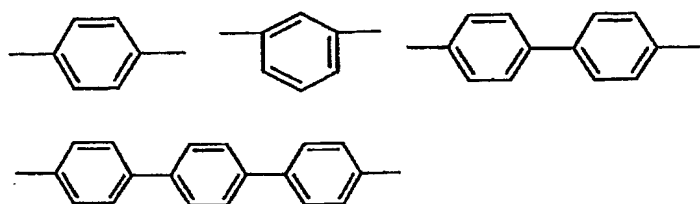
【0030】

【化10】



【0031】

## 【化 1 1】

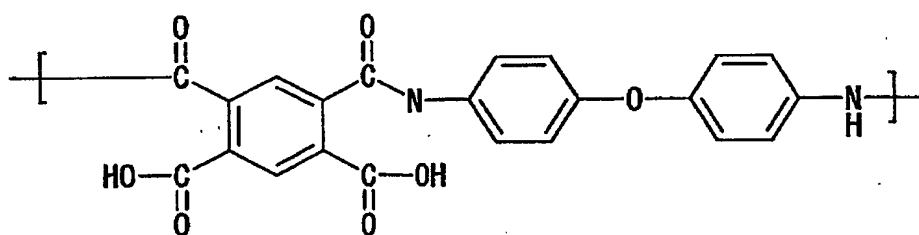


## 【0032】

本発明においては上記ポリアミド酸の何れも使用可能であるが、望ましいポリアミド酸としては、柔軟性を有するポリイミドの前駆体であって、エーテル結合等の可撓性を有する結合を有するポリアミド酸と、高強度を有するポリイミドの前駆体であって、エーテル結合等の可撓性を有する結合を有しないポリアミド酸の双方の構造を有するポリアミド酸がある。この種のポリアミド酸において、該ポリアミド酸より得られるポリイミドの強度と柔軟性とをバランスさせるためには、各ポリアミド酸の構成単位（化 1 2、および化 1 3）の比率を 7 : 3 ~ 3 : 7 モル比の範囲とすることが望ましい。

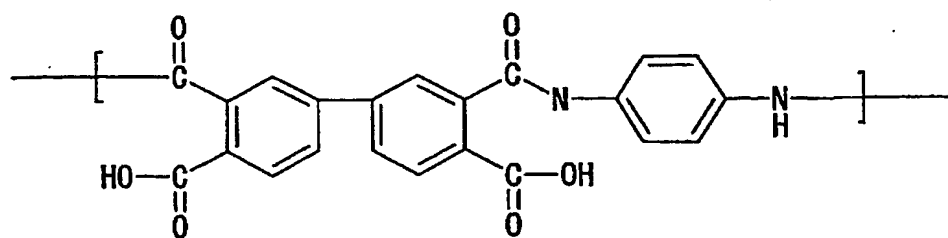
## 【0033】

## 【化 1 2】



## 【0034】

【化 13】



【0035】

更に具体的には、柔軟性を有するポリイミドの前駆体であって、エーテル結合等の可撓性を有する結合を有するポリアミド酸としては、ピロメリット酸二無水物（PMDA）と、4，4′－ジフェニルジアミノエーテル（ODA）とに由来するポリアミド酸があり、高強度を有するポリイミドの前駆体であって、エーテル結合等の可撓性を有する結合を有しないポリアミド酸としては、3，3′，4，4′－ビスフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）と、p－フェニレンジアミン（PPD）とに由来するポリアミド酸があり、双方の構造を有するポリアミド酸としては、上記BPDAおよび／またはPPDと、PMDAおよびODAとに由来するポリアミド酸がある。

【0036】

〔ポリイミド成形体〕

本発明のポリイミド前駆体溶液中の溶媒を除去し、ポリイミド前駆体を熱的に閉環せしめることによってポリイミド成形体を得られる。該成形体の形状は、糸等の一次元成形体、フィルム、シート、紙状物等の二次元成形体、円柱体、直方体、立方体、その他複雑な形状体等の三次元成形体等のあらゆる種類の形状であってもよい。

また該ポリイミド成形物は、ポリイミド前駆体溶液のみを材料する成形物のみならず、公知の金属、樹脂等の材料からなる基材をポリイミドに被覆した成形物等、可能な限りあらゆる構成態様の成形物であってもよい。

以下、本発明のポリイミド成形体を具体的に説明する。

【0037】



## (転写・定着部材)

本発明のポリイミド前駆体溶液より製造されるポリイミド成形体としては、例えば、電子写真式の複写機、プリンタ等に使用される転写・定着部材がある。

転写・定着部材とは、電子写真式の複写機、プリンタ等において、感光体上に形成されたトナー画像を紙等の画像支持体に転写するために使用される中間転写ベルト(1) または中間転写ドラム(2) や、該画像支持体に転写されたトナー画像を定着するために使用される定着ローラ(21)または定着ベルト(31)、あるいは転写と定着の両方を行う転写定着ベルト(41)等のことである。以下、それぞれの転写・定着部材について説明する。

## 【 0 0 3 8 】

図 1 には中間転写ベルト(1) を使用した転写システムを示す。該中間転写ベルト(1) は駆動ロール(2) 、被駆動ロール(3) 、およびテンションロール(4) に懸架され、駆動ロール(2) と被駆動ロール(3) との間で感光体ドラム(5) に接し、該感光体ドラム(5) に対向して一次転写ロール(6) が配置され、テンションロール(4) と被駆動ロール(3) との間において一对の対向する二次転写ロール(7) が配置され、該ベルト(1) は該二次転写ロール(7) に挟時され、更に該ベルト(1) は被駆動ロール(3) に対向してベルトクリーナー(8) が配置される。

## 【 0 0 3 9 】

上記構成では感光体ドラム(5) 上に形成されたトナー画像は該感光体ドラム(5) と等速で駆動される中間転写ベルト(1) に一次転写され、該ベルト(1) 上に転写されたトナー画像は二次転写ロール(7) 間に送込みロール(9) によって送込まれる紙 P 等の画像支持体に二次転写され、二次転写後にベルト(1) 上に残存するトナーはベルトクリーナー(8) によって除去される。

## 【 0 0 4 0 】

図 2 に中間転写ドラム(11)を使用した転写システムを示す。該中間転写ドラム(11)にはロール(13,14,15,16) に懸架される感光体ベルト(12)と転写ローラ(17)と接している。

上記構成では感光体ベルト(12)上のトナー画像は該感光体ベルト(12)と等速で駆動される中間転写ドラム(11)に一次転写され、該ドラム(11)上に転写されたト

ナー画像は該ドラム(11)と該転写ローラ(17)との間に送込みロール(18)によって送込まれる紙P等の画像支持体に二次転写される。一次転写後にベルト(12)上に残存するトナーはベルトクリーナー(19)によって除去される。

#### 【0041】

図3に定着ローラ(21)を使用した定着システムを示す。該定着ローラ(21)は加熱ローラ(22)と、該加熱ローラ(22)に圧接する加圧ローラ(23)とからなり、送りコンベア(24)から等速回転するローラ(22,23)間に送込まれた紙P等の画像支持体に転写されているトナー画像を構成するトナーを溶融して該トナー画像を画像支持体に定着する。定着後加熱ローラ(22)に付着したトナーはクリーニングロール(25)によって除去する。

#### 【0042】

図4に定着ベルト(31)を使用した定着システムを示す。該ベルト(31)は駆動ロール(32)、被駆動ロール(33)、およびテンションロール(34)に懸架され、加熱ローラ(35)が圧接する。ベルト(31)とローラ(35)とは等速回転してその間には送りロール(36)からトナー画像を転写した紙P等の画像支持体を送込まれ、トナー画像の定着が行なわれる。定着後加熱ローラ(35)に付着したトナーはクリーニングロール(37)によって除去される。

#### 【0043】

図5に転写定着ベルト(41)を使用した転写定着システムを示す。該転写定着ベルト(41)は駆動ロール(42)、ガイドロール(43,44)、テンションロール(45)、および加熱ローラ(46)に懸架され、駆動ロール(42)と加熱ローラ(46)との間においてそれぞれ異色トナー画像が形成された四個の感光体ドラム(47A,47B,47C,47D)が接し、それに対向して転写器(48A,48B,48C,48D)が配置され、加熱ローラ(46)には加圧ローラ(49)が圧接されている。

#### 【0044】

上記構成において、ベルト(41)には四個の感光体ドラム(47A,47B,47C,47D)から多色トナー画像が一次転写され、加熱ローラ(46)と加圧ローラ(49)間には紙P等の画像支持体を送込まれ、該ベルト(41)上の多色トナー画像は該画像支持体上に二次転写されると共に加熱定着される。

## 【0045】

上記転写・定着部材において、中間転写ドラム(11)、定着ローラ(21)は、基本的に、円筒状の芯金等の基材と、該基材表面に形成されるポリイミド被膜からなる。該ポリイミド被膜は、該基材表面に上記ポリイミド前駆体溶液を塗布して、該ポリイミド前駆体溶液からなる被膜を形成し、該被膜を高温加熱して該ポリイミド前駆体を閉環することによって形成される。

## 【0046】

また中間転写ベルト(1)、定着ベルト(31)、転写定着ベルト(41)において、通常、中間転写ベルト(1)、転写定着ベルト(41)にはカーボンブラック、導電性金属酸化物等の導電性物質が含まれているが、基本的に、これらのベルトはポリイミド被膜のみからなる。

該ポリイミド被膜は、円筒形状の芯型（円筒状芯型）の表面に上記ポリイミド前駆体溶液を塗布して、該ポリイミド前駆体溶液の被膜を形成し、該被膜を高温加熱して該ポリイミド前駆体を閉環することによって該円筒状芯型上にポリイミド被膜を形成し、該ポリイミド被膜を該芯型から離脱することによって得られる。

このようにして得られるポリイミド被膜からなるベルトは、継ぎ目がないのでポリイミドシームレスベルトと呼ばれる。

以下、ポリイミドシームレスベルトの製造方法について詳細に説明する。

## 【0047】

〔ポリイミドシームレスベルトの製造方法〕

ポリイミドシームレスベルトの製造方法は、円筒状芯型の表面に上記ポリイミド前駆体溶液を塗布して、該ポリイミド前駆体溶液の被膜を形成する工程（工程1）、該被膜を高温加熱して該ポリイミド前駆体を閉環し該円筒状芯型上にポリイミド被膜を形成する工程（工程2）、該ポリイミド被膜を該芯型から離脱する工程（工程3）からなる。

## 【0048】

（工程1）

工程1において被膜が形成される円筒状芯型としては、例えばアルミニウム、

銅、ステンレススチール等を材料とする円筒状芯型、該円筒状芯体の表面をシリコン系離型剤、フッ素系離型剤等の離型剤による離型処理が施された円筒状芯型、フッ素樹脂コーティングが施された円筒状芯型、あるいはフッ素樹脂チューブの中空部に芯体を着脱可能に挿着した芯型が使用される。

上記円筒状芯型の表面に形成される該ポリイミド前駆体溶液からなる被膜は、該円筒状芯型の外周面または内周面の何れの面に形成されてもよい。

円筒状芯型にポリイミド前駆体溶液を塗布する方法としては、フローコート、ディップコート、ナイフコート等の様々な公知の塗布方法が適用される。

本発明のポリイミド前駆体溶液は塗装作業性に優れるものであるので、種々の塗布方法によって該円筒状芯型にポリイミド前駆体溶液を塗布し、該ポリイミド前駆体溶液からなる被膜を形成することが出来る。

#### 【 0 0 4 9 】

##### (工程 2)

円筒状芯型の表面に形成された被膜は、加熱されてポリイミド前駆体を閉環せしめることによってポリイミド被膜となる。加熱温度は、通常 1 0 0 ~ 4 0 0 ° C の範囲で行われる。なお加熱により被膜中のポリイミド前駆体の閉環を完了せしめる工程は、一段階あるいは多段階に分けて行っても良く、また加熱により部分的にポリイミド前駆体を閉環した状態の被膜を一旦円筒状芯型から離脱して、他の円筒状芯型に該被膜を挿着し、更に加熱を行ってポリイミド前駆体の閉環を完了せしめてもよい。この場合において、他の円筒状芯型を複数本用意し、その複数本の円筒状芯型を被膜の内側に挿着し、該円筒状芯型によって被膜を内側から伸張した状態でポリイミド前駆体の閉環を行っても良い。

#### 【 0 0 5 0 】

##### (工程 3)

ポリイミド被膜を、円筒状芯型から離脱させることでポリイミドシートレスベルトが得られる。

#### 【 0 0 5 1 】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお本発明は実施例により限定されるものではない。

実施例 1～実施例 4 により、ポリイミド前駆体溶液の説明をする。

〔実施例 1〕

乾燥した空気雰囲気下で、4, 4'-ジフェニルジアミノエーテル (ODA) 6.80 g を、THF 56 g、メタノール 14 g および NMP 30 g からなる混合溶媒に溶解し、10℃に保った。これにピロメリット酸二無水物 (PMDA) 7.48 g を徐々に加え、10℃で1時間攪拌を続けたところ、均一な黄色溶液が得られた。この後さらに、25℃で48時間攪拌を続けポリイミド前駆体溶液を得た。このときポリイミド前駆体溶液の粘度は1.5 Pa・s であった。

【0052】

〔実施例 2〕

NMP を 76 g、メタノールを 19 g、NMP を 5 g とする他は実施例 1 と同様にして、均一なポリイミド前駆体溶液を得た。このときポリイミド前駆体溶液の粘度は 0.8 Pa・s であった。

【0053】

〔実施例 3〕

THF を 64 g、メタノールを 16 g、NMP を 20 g とする他は実施例 1 と同様にして、均一なポリイミド前駆体溶液を得た。このときポリイミド前駆体溶液の粘度は 1.3 Pa・s であった。

【0054】

〔実施例 4〕

THF を 48 g、メタノールを 12 g、NMP を 40 g とする他は実施例 1 と同様にして、均一なポリイミド前駆体溶液を得た。このときポリイミド前駆体溶液の粘度は 1.8 Pa・s であった。

【0055】

〔比較例 1〕

THF を 80 g、メタノールを 20 g からなる混合溶媒を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、均一なポリイミド前駆体溶液を得た。このときポリイミド前駆体溶液の粘度は 0.6 Pa・s であった。

【0056】

## 〔比較例 2〕

THF 79 g、メタノール 20 g、NMP を 1 g とする他は実施例 1 と同様に  
して、均一なポリイミド前駆体溶液を得た。このときポリイミド前駆体溶液の粘  
度は  $0.6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  であった。

【0057】

## 〔比較例 3〕

THF を 32 g、メタノールを 8 g、NMP を 60 g とする他は実施例 1 と同  
様に、均一なポリイミド前駆体溶液を得た。このときポリイミド前駆体溶液  
の粘度は  $3.3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  であった。

【0058】

## 〔比較例 4〕

NMP 100 g のみを溶媒として使用したこと以外は実施例 1 と同様に、  
均一なポリイミド前駆体溶液を得た。このときポリイミド前駆体溶液の粘度は  $9$   
 $.8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  であった。

【0059】

上記実施例 1～4 および比較例 1～4 で得られたポリイミド前駆体溶液を、フ  
ィルムアプリーケーターを用いてガラス板上に塗工して厚み約  $700 \mu\text{m}$  の塗膜を  
形成し、これを  $40^\circ\text{C}$  で 30 分、続いて  $60^\circ\text{C}$  で 3 時間乾燥した。得られた塗膜  
を DMSO-d<sub>6</sub> に溶解し、NMR 分析によって残留溶媒量を求め、残留溶媒率  
として算出した。また、乾燥後の塗膜のタック性を塗膜表面に手指を押し付ける  
ことにより評価した。これらの結果を表 1 に示す。なお表 1 のタック性評価の結  
果における各記号の意味は、○は塗膜に変化無し、△は塗膜表面に形がつく、×  
は塗膜が手指に付着する、ことである。

【0060】

【表 1】

|                | 比較例 1 | 比較例 2 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 1 | 実施例 4 | 比較例 3 | 比較例 4 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 溶媒中のNMP分率(wt%) | 0     | 1     | 5     | 20    | 30    | 40    | 60    | 100   |
| 残留溶媒率(wt%)     | 12    | 13    | 17    | 31    | 40    | 49    | 76    | 105   |
| タック性           | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | △     | ×     | ×     |

【0061】

表1から溶媒中のNMP分率を変化させることにより乾燥速度を制御できることが判った。更に本発明のポリイミド前駆体溶液（実施例1～4）は、適度な乾燥速度を有するため、乾燥速度が速すぎたり遅すぎたりすることに起因する厚みムラ等の不具合が起こりにくいことが判った。

## 【 0 0 6 2 】

以下、実施例 5 ～ 実施例 8 においてポリアミド前駆体溶液より得られるポリイミドシームレスベルトの製造方法を具体的に説明する。

## 【 0 0 6 3 】

## 〔実施例 5〕

## (フローコーティング)

表面にシリコーン系離型剤による離型処理が施されているアルミニウム製の円筒状の芯型であって、該金属芯型の中心部には冷却手段である冷却水導入路が設けられている円筒状芯型の表面に、フローコーターによってポリイミド前駆体溶液を塗布して被膜を形成した。この際、該金属芯型を回転させかつ該金属芯型の回転方向に対して垂直な方向に移動させつつフローコーターからポリイミド前駆体溶液を該金属芯型の表面に流下させた。

## 【 0 0 6 4 】

上記金属芯型表面に均一に塗布され形成されたポリイミド前駆体溶液からなる被膜を高温加熱し、ポリイミド前駆体を閉環させてポリイミド被膜を得た。上記加熱は、150～400℃、0.5～5時間程度の条件で行った。

更に、金属芯型の表面上に形成されたポリイミド被膜を該金属芯型から離脱させてポリイミドシームレスベルト（内径：30mm、幅：300mm、膜厚：70μm）を得た。

なお該離脱は、冷却水導入路に冷却水を導入して該金属芯型を冷却し、同時に外側から遠赤外線ヒーター等によって該金属芯型表面に形成されているポリイミド被膜を加熱することによって行った。

## 【 0 0 6 5 】

## 〔実施例 6〕

## (回転成形)

直径30mmの金属性円筒状芯型の内面に、ポリイミド前駆体溶液を注入し、該円筒芯型を回転させることにより、均一にポリイミド前駆体溶液からなる被膜を形成し、50℃まで漸次、昇温加熱した。加熱および該円筒芯型の回転を停止した後、円筒状の該被膜を該円筒芯型より剥離し、該被膜に直径29.5mmのフッ



素樹脂製円筒状チューブを内挿し、再び漸次、昇温加熱し 3 1 5℃で 1 5 分保持してポリイミド前駆体の閉環を完了させてポリイミド被膜を得た。加熱停止後、該ポリイミド被膜を室温にまで冷却し、該チューブより離脱して、膜厚が均一であるポリイミドシームレスベルトを得た。

なおポリイミドシームレスベルトの内径は 3 0 mm、幅は 3 0 0 mm、膜厚は 7 0  $\mu\text{m}$  であった。

#### 【 0 0 6 6 】

##### 〔実施例 7〕

##### (ディップコーティング)

着脱可能な金属芯体を内挿する直径 2 9 . 5 mm のフッ素樹脂チューブからなる芯型の表面に、ポリイミド前駆体溶液をディップコート（引き上げ速度は 1 6 cm /min）により塗布して被膜を形成した。該被膜を、2 0 0℃まで漸次昇温加熱した後、フッ素樹脂チューブより金属芯体を取り出し、さらに該フッ素樹脂チューブより被膜を離脱した。

離脱された被膜を更に他の金属芯型に挿着し、3 5 0℃で加熱してポリイミド前駆体を完全に閉環せしめてポリイミド被膜とし、該ポリイミド被膜を該金属芯型より離脱して、膜厚が均一であるポリイミドシームレスベルトが得られた。

なお該ポリイミドシームレスベルトの内径は 3 0 mm、幅は 2 0 0 mm、膜厚は 7 0  $\mu\text{m}$  であった。

#### 【 0 0 6 7 】

##### 〔実施例 8〕

##### (ナイフコーティング)

着脱可能な金属芯体を内挿する直径 2 9 . 5 mm のフッ素樹脂チューブを芯型とし、該芯型表面にナイフエッジによってポリイミド前駆体溶液を塗布し被膜を形成した。該被膜を 2 0 0℃まで漸次、昇温加熱し、該加熱後金属芯体をフッ素樹脂チューブより取り出し、更に該フッ素樹脂チューブより被膜を離脱した。

離脱された被膜を 2 本の他の金属芯型に挿着し、2 本の金属芯型によって被膜を内側から伸張し、3 5 0℃で加熱してポリイミド前駆体を完全に閉環せしめてポリイミド被膜を得た。更に該ポリイミド被膜を該金属芯型より離脱して、膜厚

が均一であるポリイミドシームレスベルトが得られた。なお該ポリイミドシームレスベルトの内径は 3 0 mm、幅は 2 0 0 mm、膜厚は 7 0  $\mu$ m であった。

【 0 0 6 8 】

〔実施例 9 ～ 1 7〕

表 2 に示す酸二無水物とジアミンとを使用して実施例 1 と同様にしてポリイミド前駆体溶液を調製した。

【 0 0 6 9 】

【表 2】

| 実施例 | 酸二無水物 |      | ジアミン |     | 固形分(%) | NMP   | DMAc  | THF  | 高沸点溶媒/<br>固形分 | 粘度<br>Poise |
|-----|-------|------|------|-----|--------|-------|-------|------|---------------|-------------|
|     | PMDA  | BPDA | PPD  | ODA |        |       |       |      |               |             |
| 9   | 40    | 60   | 40   | 60  | 25     | 0     | 37.5  | 37.5 | 1.5           | 9.4         |
| 10  | 40    | 60   | 40   | 60  | 25     | 18.75 | 18.75 | 37.5 | 1.5           | 5.1         |
| 11  | 30    | 70   | 50   | 50  | 25     | 0     | 37.5  | 37.5 | 1.5           | 9.7         |
| 12  | 100   | 0    | 0    | 100 | 10     | 15    | 0     | 75   | 1.5           | 4.5         |
| 13  | 100   | 0    | 20   | 80  | 10     | 15    | 0     | 75   | 1.5           | 5.0         |
| 14  | 80    | 20   | 20   | 80  | 10     | 15    | 0     | 75   | 1.5           | 7.9         |
| 15  | 80    | 20   | 40   | 60  | 10     | 15    | 0     | 75   | 1.5           | 6.8         |
| 16  | 70    | 30   | 30   | 70  | 10     | 15    | 0     | 75   | 1.5           | 4.5         |
| 17  | 60    | 40   | 40   | 60  | 25     | 0     | 51    | 24   | 2.0           | 7.4         |

【0070】

上記ポリイミド前駆体溶液を直径30mmのポリ4-フッ化エチレン（PTFE）樹脂の丸棒表面にフローコーターによって塗布し、塗布後該丸棒を310℃で加熱し、乾燥焼成した。乾燥焼成後、得られた被膜を該丸棒から抜取り継目のないシームレスベルト試料を得た。

該試料の機械的性質を測定した結果を表3に示す。

【0071】

【表3】

| 実施例 | 膜厚<br>( $\mu\text{m}$ ) | 引張弾性率<br>( $\text{N}/\text{mm}^2$ ) | 引張強度<br>( $\text{N}/\text{mm}^2$ ) | 伸度<br>(%) | 座屈荷重<br>( $\text{N}$ ) | 屈曲疲労回数<br>( $\text{K回}$ ) |
|-----|-------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-----------|------------------------|---------------------------|
| 9   | 80.0                    | 3845                                | 204                                | 62.5      | 67.0                   | $\geq 1500$               |
| 10  | 83.0                    | 3943                                | 177                                | 45.9      | 54.8                   |                           |
| 11  | 85.0                    | 4219                                | 218                                | 69.5      | 77.5                   | $\geq 1500$               |
| 12  | 71.3                    | 3182                                | 133                                | 48.2      | 38.4                   | $\geq 1200$               |
| 13  | 73.0                    | 2693                                | 102                                | 50.0      |                        |                           |
| 14  | 60.0                    | 3108                                | 112                                | 19.8      |                        |                           |
| 15  | 70.0                    | 3778                                | 136                                | 18.0      |                        | 480                       |
| 16  | 87.2                    |                                     | 108                                | 8.6       |                        | 120                       |
| 17  | 79.0                    | 4204                                | 167                                | 35.1      | 49.4                   | 1430                      |

【0072】

表3を参照すると、酸二無水物としてPMDAとBPDAの両方およびジアミンとしてPPDとODAの両方を使用した、ポリアミド酸である実施例9～実施例11の試料は、酸二無水物としてPMDAのみ、およびジアミンとしてODAのみを使用したカプトンタイプポリアミド酸である実施例12の試料、酸二無水物としてPMDAのみ、およびジアミンとしてPPDとODAの両方を使用した実施例13の試料よりも優れた機械的性質を有することが認められる。

また高沸点溶媒／固形分比率が1.5質量比以上（2.0質量比）の実施例17の試料は、被膜形成時に液垂れが発生し、試料が不均一になる結果、実施例9

～実施例 11 の試料よりも機械的性質が低下していることが認められた。

【0073】

（液垂れ試験）

実施例 9 のポリアミド酸を使用し、高沸点溶媒／固形分質量比を 1.5, 1.6, 1.7, 1.8 とした 4 種類の試料を直径 30 mm の P T F E 樹脂丸棒にフローコートし、310℃で加熱して乾燥焼成した場合の被膜の厚みを該丸棒の周り 0°、45°、90°、135°、180°、225°、270°、315° の位置で測定した。被膜の厚みの測定は、各丸棒の全長を五等分した個所（A、B、C、D および E）で行った。なお A および E は、それぞれ丸棒の一端に位置し、C は丸棒の中心に位置し、B は一端 A と中心 C との中間に位置し、D は一端 E と中心 C との中間に位置する。結果を図 6、イ、ロ、ハ、ニに示す。

【0074】

図 6 に示されるように高沸点溶媒／固形分質量比 1.5 の試料は各角度について略均一な膜厚であり、1.6 の試料は 90°～315° の範囲で若干の不均一性がみられ、1.7、1.8 の試料では特に 135°～270° の範囲で不均一性が大きく、液垂れ現象が著しいことが認められた。

【0075】

【発明の効果】

本発明のポリイミド前駆体溶液は、塗装作業性に優れるものであり、該ポリイミド前駆体溶液を使用すれば種々のポリイミド成形体を容易に製造することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

中間転写ベルトによる転写システムの説明図

【図 2】

中間転写ドラムによる転写システムの説明図

【図 3】

定着ローラによる定着システムの説明図

【図 4】

定着ベルトによる定着システムの説明図

【図 5】

転写定着ベルトによる転写定着システムの説明図

【図 6】

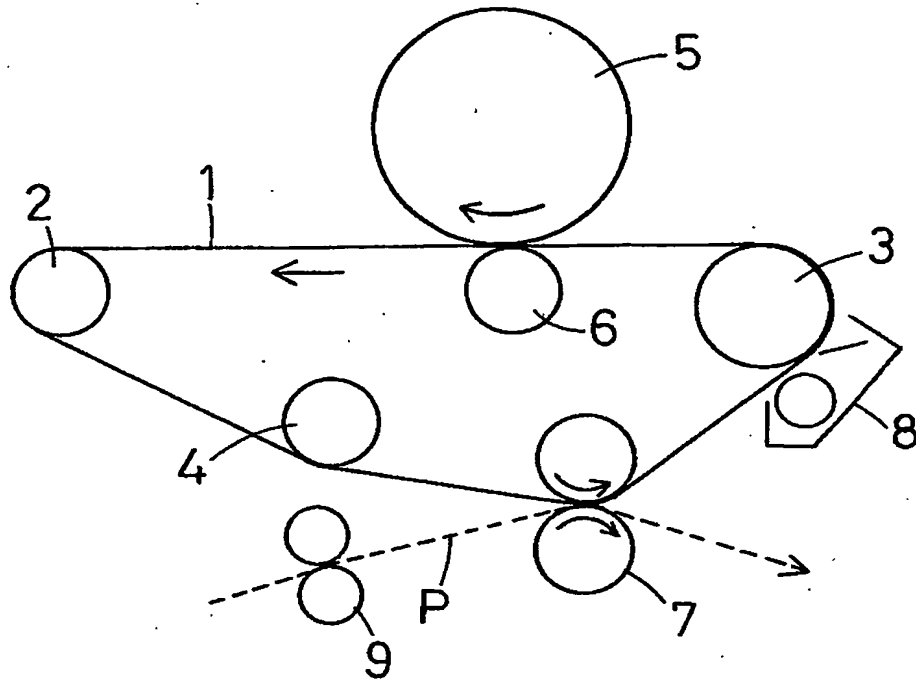
液垂れ試験の結果の説明図

【符号の説明】

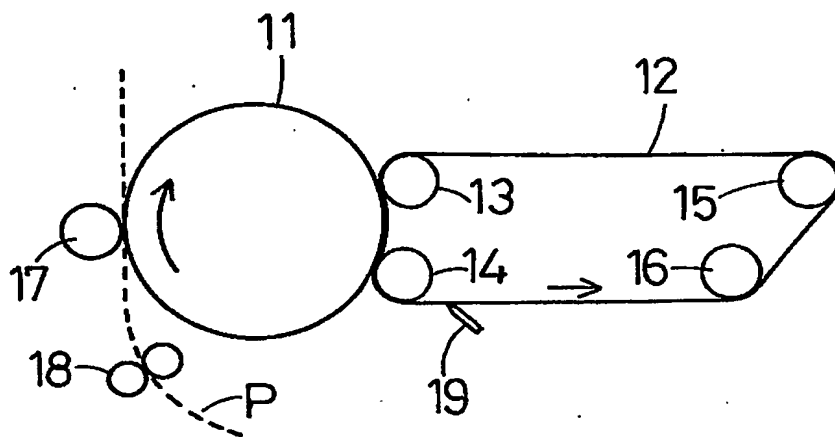
- 1 中間転写ベルト
- 11 中間転写ドラム
- 21 定着ローラ
- 31 定着ベルト
- 41 転写定着ベルト

【書類名】 図面

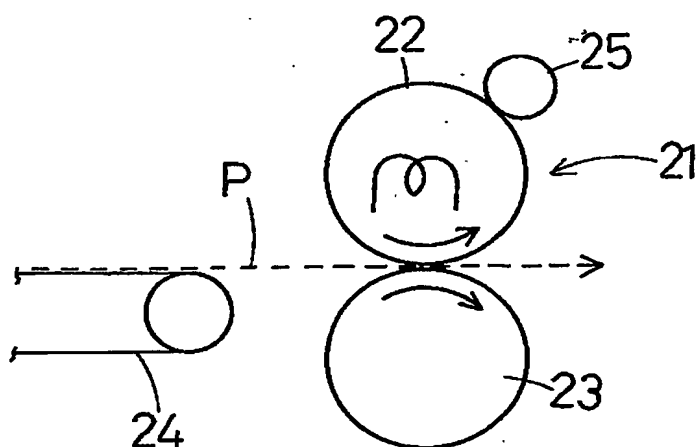
【図 1】



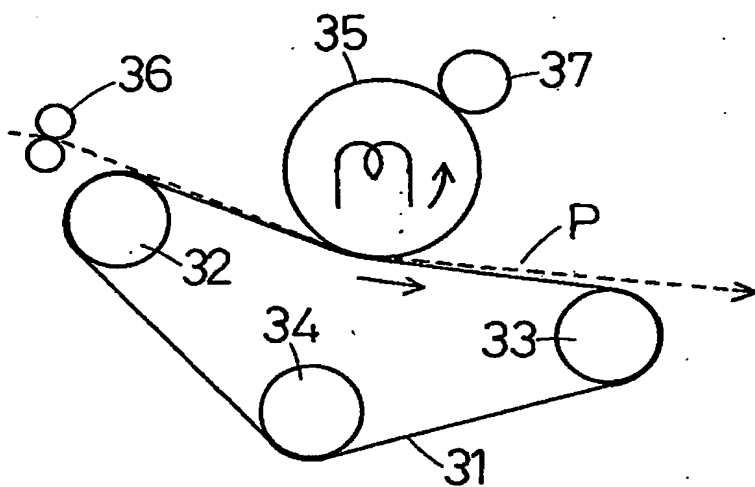
【図 2】



【図 3】

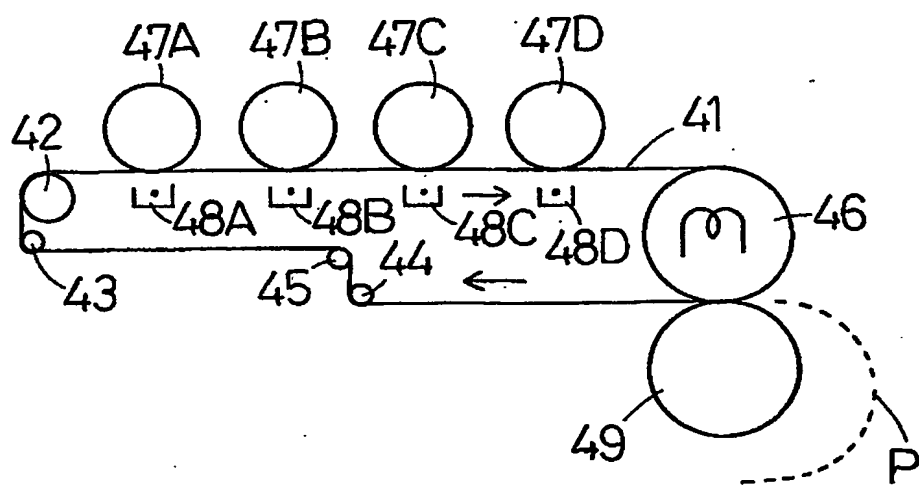


【図 4】

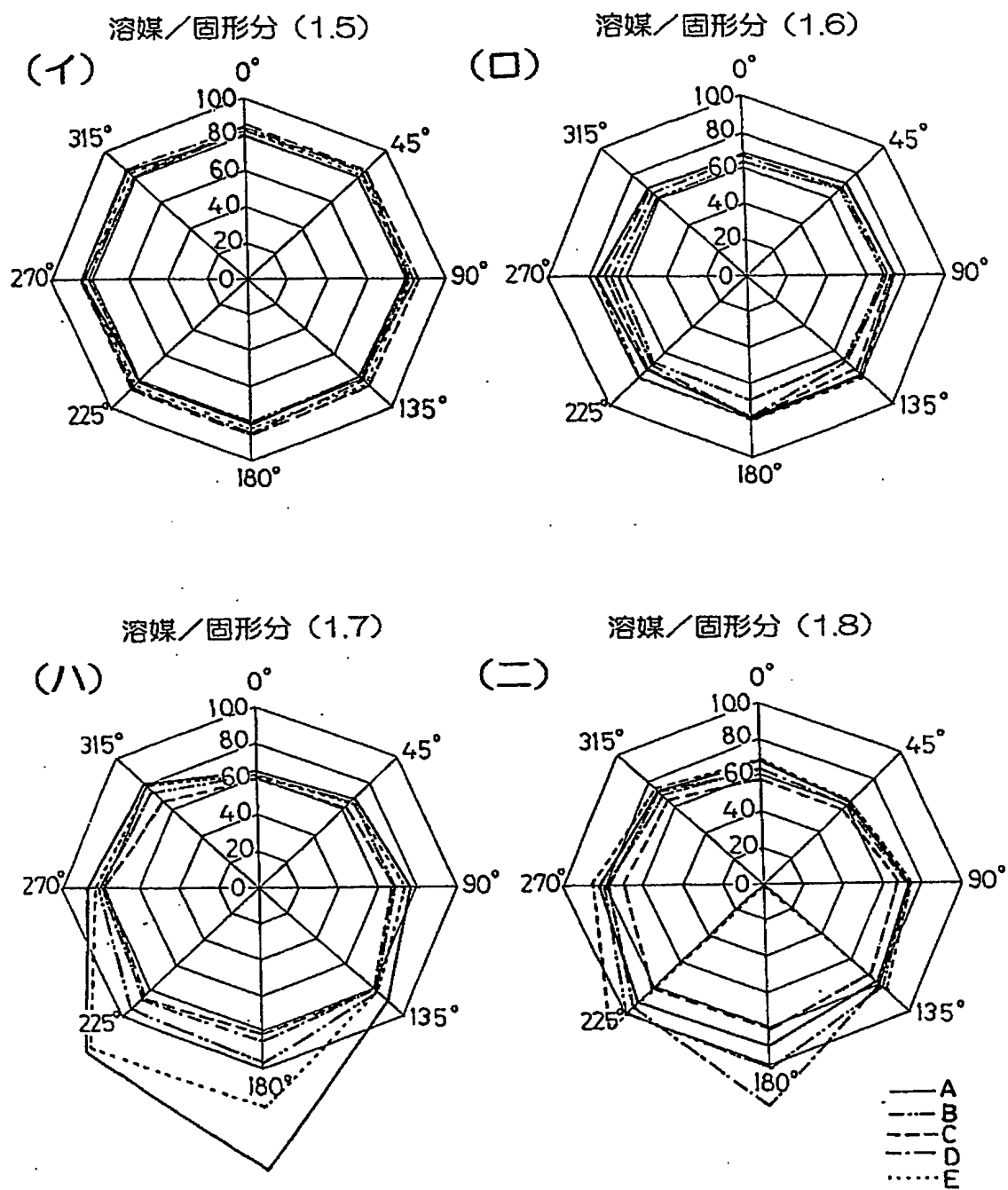




【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】本発明の課題は、塗装作業性の良好なポリイミド前駆体溶液およびそのポリイミド前駆体溶液より得られるポリイミドシームレスベルト等の転写・定着部材を提供することにある。

【解決手段】ポリアミド酸のホモポリマーまたはコポリマーであるポリイミド前駆体を、沸点が100℃未満の低沸点溶媒の1種または2種以上と、沸点が100℃以上の高沸点溶媒の1種または2種以上とからなる混合溶媒であって、上記高沸点溶媒が全溶媒の5～55質量%の範囲に含まれている混合溶媒に溶解してポリイミド前駆体溶液を製造する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

|         |                |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2002-303191 |
| 受付番号    | 50201565084    |
| 書類名     | 特許願            |
| 担当官     | 大竹 仁美 4.128    |
| 作成日     | 平成14年12月16日    |

<認定情報・付加情報>

|       |             |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成14年10月17日 |
|-------|-------------|

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000251288]

|          |                 |
|----------|-----------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月29日     |
| [変更理由]   | 新規登録            |
| 住 所      | 三重県鈴鹿市伊船町1900番地 |
| 氏 名      | 鈴鹿富士ゼロックス株式会社   |

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004503]

|          |                  |
|----------|------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月 7日      |
| [変更理由]   | 新規登録             |
| 住 所      | 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地 |
| 氏 名      | ユニチカ株式会社         |